ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФУРАНОВЫХ ПОЛИИМИНОВ ДЛЯ БИПОЛЯРНЫХ ПЛАСТИН ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Я.В. Катария, В.А. Клушин, В.П. Кашпарова, Д.В. Токарев, Н.В. Смирнова

Яш Виджай Катария (ORCID 0000-0002-1913-7547), Виктор Александрович Клушин (ORCID 0000-0001-8549-4238), Вера Павловна Кашпарова (ORCID 0000-0002-3879-2010)*, Денис Владимирович Токарев (ORCID 0000-0002-5904-3959), Нина Владимировна Смирнова (ORCID 0000-0001-9977-3860)

Кафедра химические технологии, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346428. E-mail: katariayash1603@gmail.com, victorXTF@yandex.ru, kashparova2013@mail.ru*, tokarev23rus@yandex.ru, smirnova_nv@mail.ru

Проводящие полимерные композиционные материалы для биполярных пластин топливных элементов с мембраной из полимерного электролита были успешно получены с использованием 2,5-диформилфурана, синтезированного на основе растительной биомассы. Композиты были изготовлены с применением проводящего наполнителя (природный графит) и полииминов из 2,5-диформилфурана и ароматических и алифатических диаминов (пара-фенилендиамин, мета-толуендиамин и гексаметилендиамин). Исследовано влияние содержания полиимина и его типа на электропроводящие и прочностные свойства материалов. Показано, что электропроводность композита растет с уменьшением содержания полимерного связующего, а его механические свойства изменяются в обратном порядке. Лучшие показатели свойств имеют материалы, изготовленные с использованием полиимина на основе 2,5-диформилфурана и мета-толуендиамина (МТДА). Наименьшее значение межфазного контактного сопротивления (0,01 Ом-см²) показали композиты с 45% об. содержанием связующего, а самую высокую механическую прочность (на сжатие и изгиб 21,8 и 32 МПа, соответственно), содержащие 85% об. полиимина. Образец МТДА-75 продемонстрировал оптимальное сочетание электропроводности и механических свойств. Межфазное контактное сопротивление композита составило 0,04 Ом·см², а прочность – 15 и 22,5 МПа на сжатие и изгиб соответственно. Таким образом, композиты, изготовленные на основе полииминов из 2,5-диформилфурана и различных диаминов и природного графита, в качестве электропроводящего наполнителя, демонстрируют большой потенциал для производства биполярных пластин топливных элементов с мембраной из полимерного электролита, и отвечают стратегическому направлению на разработку материалов с минимальным углеродным следом.

Ключевые слова: биполярные пластины, электропроводящий полимерный композит, топливный элемент, полиимины, 2,5-диформилфуран

CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON FURAN POLYIMINES FOR BIPOLAR FUEL CELL PLATES

Y.V. Kataria, V.A. Klushin, V.P. Kashparova, D.V. Tokarev, N.V. Smirnova

Yash V. Kataria (ORCID 0000-0002-1913-7547), Victor A. Klushin (ORCID 0000-0001-8549-4238), Vera P. Kashparova (ORCID 0000-0002-3879-2010)*, Denis V. Tokarev (ORCID 0000-0002-5904-3959), Nina V. Smirnova (ORCID 0000-0001-9977-3860)

Department of Chemical Technology, South Russian State Polytechnic University named after M.I. Platov, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, 346428, Russia

E-mail: katariayash1603@gmail.com, victorXTF@yandex.ru, kashparova2013@mail.ru*, tokarev23rus@yandex.ru, smirnova_nv@mail.ru

ChemChemTech. 2023. V. 66. N 3

Conductive polymer composite materials for bipolar fuel cell plates with a polymer electrolyte membrane have been successfully prepared using 2,5-diformylfuran synthesized from plant biomass. The composites were prepared using a conductive filler (natural graphite) and polyimines from 2,5-diformylfuran and aromatic and aliphatic diamines (p-phenylenediamine, meta-toluenediamine, and hexamethylenediamine). The effect of polyimine content and its type on the electrically conductive and strength properties of materials has been studied. It is shown that the electrical conductivity of the composite increases with a decrease in the content of the polymer binder, while its mechanical properties change in the reverse order. The best materials were made using polyimine based on 2,5-diformylfuran and meta-toluenediamine (MTDA). The lowest value of interfacial contact resistance (0.01 $Ohm \cdot cm^2$) was shown by composites with 45% vol. binder content, and the highest mechanical strength (compressive and bending 21.8 and 32 MPa, respectively), containing 85% vol. polyimine. Sample MTDA-75 has demonstrated an optimal combination of electrical conductivity and mechanical properties. The interfacial contact resistance of the composite was 0.04 Ohm cm², and the strength was 15 and 22.5 MPa for compression and bending, respectively. Thus, composites based on polyimines from 2,5-diformylfuran and various diamines and natural graphite as an electrically conductive filler demonstrate great potential for the production of bipolar fuel cell plates with a polymer electrolyte membrane, and correspond to the strategic direction for the development of materials with minimal carbon footprint.

Key words: bipolar plates, conductive polymer composite, fuel cell, polyimines, 2,5-diformylfuran

Для цитирования:

Катария Я.В., Клушин В.А., Кашпарова В.П., Токарев Д.В., Смирнова Н.В. Проводящие полимерные композиционные материалы на основе фурановых полииминов для биполярных пластин топливных элементов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 93–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6766.

For citation:

Kataria Y.V., Klushin V.A., Kashparova V.P., Tokarev D.V., Smirnova N.V. Conductive polymer composite materials based on furan polyimines for bipolar fuel cell plates. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2023. V. 66. N 3. P. 93–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6766.

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы с мембраной из полимерного электролита в последнее время привлекают значительное внимание, поскольку их разработка и использование позволяет значительно снизить производственные затраты и делает транспортные средства, работающие на водороде, реальной альтернативой транспортным средствам на традиционном углеводородном топливе [1]. Топливные элементы преобразуют химическую энергию топлива непосредственно в электрическую энергию, обеспечивая при этом нулевой уровень выбросов, высокую эффективность и низкую рабочую температуру (70-90 °C) по сравнению с традиционными источниками энергии [2]. Эффективность процесса преобразования химической энергии топливного элемента в электрическую зависит от многих факторов, таких как электрическая проводимость между элементами, равномерность распределения топлива и окислителя, отвод тепла от элемента, в том числе от степени охлаждения системы. За выполнение всех указанных условий отвечают биполярные пластины топливных элементов [3].

Биполярные пластины традиционно изготавливаются из графита высокой плотности из-за его химической стабильности, превосходной коррозионной стойкости, высокой теплопроводности и доступности. Однако из-за своей молекулярной структуры он обладает плохими механическими свойствами, что затрудняет его использование в транспортных приложениях, где требуется устойчивость к ударам и вибрации. Толщина графитовых биполярных пластин не может быть уменьшена из-за хрупкости графита, что приводит к громоздкости и тяжеловесности конструкции в целом [4]. Проводящий полимерный композит считается одним из лучших материалов для биполярных пластин в топливных элементах из-за баланса между электрическими и механическими свойствами, низкой стоимости и простоты изготовления. Проводящие полимерные композиты получают путем смешивания полимерной матрицы с проводящими наполнителями, такими как сажа, углеродные волокна и нанотрубки [5-7] или любыми соответствующими частицами наполнителя, которые обеспечивают хорошую проводимость через полимерную матрицу. Независимо от природы полимера, для изготовления биполярных пластин требуется достаточно большое количество наполнителя, что в конечном итоге может приводить к проблемам смачивания [8]. Однако, если разница поверхностных энергий между полимером и наполнителями невелика, то полимер эффективно совмещается с наполнителем, позволяя увеличить концентрацию последнего, прежде чем в композите появится пористость. При изготовлении композитных биполярных пластин могут использоваться как термопластичные, так и термореактивные смолы [9].

Вредное воздействие технологических процессов, использующих ископаемые ресурсы, на окружающую среду стимулировало поиск новых источников энергии и сырья на основе возобновляемых ресурсов. Биомасса растений считается основным источником возобновляемого углеродного сырья, которое является реальной альтернативой сырой нефти и природному газу и дает соединения с низким углеродным следом. Наиболее перспективным направлением переработки биомассы является дегидратация углеводов с получением 5гидроксиметилфурфурола (ГМФ), который рассматривается как «молекула-платформа», на основе которой синтезируется широкий спектр важных фурановых соединений, таких как 2,5-фурандикарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 2,5бис(гидроксиметил)фуран и т.д. [10-14].

Основными задачами при разработке полимерных композиционных материалов для биполярных пластин топливных элементов являются обеспечение высоких прочностных свойств и минимального межфазного контактного сопротивления [15]. С этой точки зрения внимание привлекают электропроводящие полимеры, в частности полиимины.

В данной статье мы исследовали возможность использования полииминов на основе 2,5диформилфурана (ДФФ), полученного из возобновляемого растительного сырья, для изготовления токопроводящих полимерных композиционных биполярных пластин для топливных элементов с мембраной из полимерного электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТИЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Реактивы: гексаметилендиамин, *napa*-фенилендиамин, *мета*-толуендиамин приобретали у фирмы «Aldrich» и использовали без дополнительной очистки. 2,5-Диформилфуран синтезировали по методике, приведенной в [16].

Синтез полииминов на основе $Д\Phi\Phi$

В круглодонную колбу объемом 200 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещают

0,1 моль соответствующего диамина (пара-фенилендиамин, мета-толуендиамин, гексаметилендиамин) и 0,1 моль (12,4 г) ДФФ, растворенного в 100 мл абсолютного этанола. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение примерно 45 мин. По мере протекания реакции полимер выпадает в виде порошка. Осадок полимера отделяют на воронке Бюхнера, промывают водой (2×100 мл) и сушат на воздухе. Выход всех полученных полииминов практически количественный. Температуры плавления и плотности фурансодержащих полииминов соответственно: 303-307 °С (1,11 г/см³) – с парафенилендиамином, 270-275 °С (0,97 г/см³) – с *мета*-толуендиамином, 160-167 °С (1,05 г/см³) – с гексаметилендиамином. Схема синтеза полииминов представлена на рисунке.



Рис. Схема синтеза фурансодержащих полииминов Fig. Synthesis scheme for furan-containing polyimines

Получение полимерных композитов

На основе синтезированных полииминов методом горячего прессования были изготовлены композиционные материалы, наполненные природным графитом, который представлял собой мелкодисперсный порошок с размерами частиц 150-500 мкм (р = 2,15 г/см³).

Содержание полииминов в композите изменялось от 45 до 85 об.%. Предварительно взвешенное определенное количество наполнителя и полиимина смешивали в ступке в течение 15 мин до получения однородной массы. Затем полученную смесь помещали в пресс-форму, которую располагали между плитами гидравлического пресса и медленно прикладывали нагрузку до 400 кг при температуре плавления полиимина (см. Синтез полииминов на основе ДΦΦ), и выдерживали 40 мин. После остывания пресс-формы до комнатной температуры твердые образцы извлекали и использовали для дальнейших испытаний. Образцы изготавливали как в форме пластин (для испытания на изгиб), так и цилиндров (для испытания на сжатие). Полученные композиционные материалы были обозначены следующим образом: с *пара*-фенилендиамином – ПФДА-Х, с *мета*-толуендиамином – МТДА-Х, с гексаметилендиамином –ГМДА-Х, где Х – содержание полиимина в композите (об %).

Испытание композитов

Исследование механических свойств образцов проводили на универсальной испытательной машине РЭМ 20 (Метротест, Россия).

При исследовании прочности на сжатие образец представлял собой цилиндр высотой 15 мм и диаметром 11,5 мм. Его помещали между двумя пластинами с датчиками, нижняя пластина при этом зафиксирована. Давление оказывалось на верхнюю пластину. В начале каждого испытания образец надежно закреплялся в приспособлении для испытаний. Верхнюю пластину опускали вручную до соприкосновения с верхней гранью цилиндра. Точное центрирование образца было необходимо, чтобы предотвратить нежелательное коробление (смещение назад) или локальное смятие волокон (смещение из стороны в сторону). Испытание на сжатие проводили со скоростью 10 мм/мин до разрушения образца. Разрушение обычно определялось на основе внезапного падения приложенной сжимающей нагрузки.

Для исследований прочности на изгиб использовали композитные образцы в виде пластин размером 60×12×5 мм. Применяли метод трехточечного изгиба. Скорость поперечной головки составляла 1 мм/мин. Прочность на изгиб рассчитывали по формуле:

$$\sigma_F = \frac{3FL}{2bh^2},$$

где F – максимальная нагрузка в месте разрушения, L, h и b – рабочая длина, высота и ширина образца, мм.

Для измерения межфазного контактного сопротивления два кусочка углеродной бумаги помещали между образцом и двумя медными пластинами [17]. Значения межфазного контактного сопротивления получаются путем приложения различных нагрузок. К медным пластинам подают электрический ток (1,0 A) и фиксируют падение напряжения через собранную систему при повышении давления. Зависимость межфазного контактного сопротивления от давления рассчитывали по формуле:

$$R=\frac{\mathrm{V}A_{S}}{\mathrm{I}},$$

где R – электрическое контактное сопротивление, Ом \cdot см²; V – напряжение, B; A_s – площадь поверхности образца, см²; I – приложенный ток, A.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная цель данного исследования заключалась в изучении возможности применения фурановых полииминов для изготовления высокопроводящего полимерного композита. В опытной серии варьировали содержание полииминов в композите от 45 до 85 об.% при неизменной технологии изготовления. Изменение прочности образцов на сжатие и изгиб при увеличении содержания полииминов представлено в таблице. Прочность композита на сжатие увеличивается с ростом содержания полиимина. Органическое связующее покрывает поверхность частиц графита в виде гибкой дисперсионной среды. Связующее не может полностью покрыть поверхность частиц графита, если его содержание слишком мало. По мере увеличения содержания полиимина поверхность графитовых частиц покрывается лучше, что уменьшает пористость и увеличивает прочность композита на сжатие [18, 19].

Таблица.

Прочность при сжатии, изгибе и контактное сопротивление композитов на основе полииминов *Table*. Compressive strength, bending strength and contact resistance of composites based on polyimines

	Прочность	Прочность	Контактное
Композит	при сжатии	при изгибе	сопротивле-
1100011000111	МПа	Мпа	Hue, * $OM \cdot CM^2$
МТДА-45	7,2	9,2	0,010
МТДА-55	8,7	11,9	0,025
МТДА-65	11,7	17,5	0,034
МТДА-75	15,0	22,5	0,040
МТДА-85	21,8	25,0	0,098
ПФДА-45	3,9	11,1	0,022
ПФДА-55	4,8	12,7	0,037
ПФДА-65	6,1	15,2	0,042
ПФДА-75	6,2	17,4	0,057
ПФДА-85	6,9	18,2	0,083
ГМДА-45	5,7	23,0	0,120
ГМДА-55	7,2	25,0	0,184
ГМДА-65	11,6	28,2	0,230
ГМДА-75	14,7	30,6	0,285
ГМДА-85	19,1	32,0	0,380

Примечание: *определено при нагрузке 200 H см⁻² Note: *determined at a load of 200 N · cm⁻²

Прочность на сжатие образцов ПФДА-Х; ГМДА-Х и МТДА-Х увеличивается практически линейно при увеличении содержания связующего от 45 до 85 об. % (таблица). Увеличение содержания полииминов в композите с 45 до 85 об. % позволило повысить прочность на сжатие в 1,7-3 раза. Снижение прочности на сжатие при уменьшении содержания связующего, по-видимому, связано с агломерацией частиц графита. Следовательно, меньшее количество связующего не обеспечивает полноценного связывания частиц наполнителя [20].

Аналогично прочности на сжатие изменяется прочность композитов на изгиб. Для образцов МТДА-Х, ПФДА-Х и ГМДА-Х сопротивление изгибу также растет практически линейно при увеличении содержания связующего (таблица). Увеличение содержания полиимина в композите с 45 до 85 об. % позволило повысить прочность на изгиб в 1,3-2,7 раза.

Межфазные контактные сопротивления между образцами и углеродной бумагой, используемой в качестве газодиффузионного слоя (ГДС) в топливных элементах, зарегистрированные при максимальной нагрузке (200 Н·см⁻²), представлены в таблице.

Прикладываемые усилия составляли от 20 до 200 H·см⁻². Межфазное контактное сопротивление уменьшается с увеличением приложенной силы из-за увеличения площади контакта. Низкое контактное сопротивление даже при высоком содержании связующего наблюдается при использовании полииминов на основе ароматических диаминов, потому что ароматические полиимины обладают электронной проводимостью. Это свойство позволяет изготавливать композиты с высоким содержанием полимерной матрицы и низким контактным сопротивлением, так как высокое содержание наполнителя в композитах часто приводит к увеличению пористости и ухудшению механических свойств [21]. Однако в нашем случае увеличение содержания связующего выше 75 об. % приводит к резкому увеличению межфазного контактного сопротивления (таблица). Это отрицательно влияет на внутреннее сопротивление топливного элемента.

На основании данных, полученных при исследовании механических свойств и межфазного контактного сопротивления, лучшим материалом для биполярных пластин является композит с полиимином на основе *мета*-толуендиамина, содержащий 75 об. % связующего и 25 об. % природного графита. Этот материал показал оптимальное сочетание хорошей электропроводности и прочности на сжатие и изгиб (таблица).

выводы

Таким образом, были успешно изготовлены новые полимерные композиты на основе возобновляемого сырья для биполярных пластин топливных элементов. Композит содержит в своем составе электропроводящий наполнитель (природный графит) и полиимины, изготовленные из 2,5-диформилфурана и диаминов (гексаметилендиамин, пара-фенилендиамин и мета-толуендиамин). Композит демонстрирует хорошую механическую прочность и высокую электропроводность. Наименьшие значения межфазного контактного сопротивления и наилучшие механические свойства показали композиты со связующим на основе мета-толуендиамина. Электропроводность композита снижается с увеличением содержания полиимина, при этом пропорционально возрастает его механическая прочность. Установлено оптимальное содержание связующего, которое составляет 75 об. %, при этом межфазное контактное сопротивление композита $0,04 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, прочность 15 и 22,5 МПа на сжатие и изгиб соответственно. Следует отметить, что соблюдение баланса между электропроводностью и механическими свойствами имеет решающее значение для получения достаточно прочного электропроводящего материала. Композит на основе полиимина с мета-толуендиамином в качестве сомономера и проводящего наполнителя (природный графит) демонстрирует большой потенциал в качестве материала для биполярных пластин топливных элементов с мембраной из полимерного электролита.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова в рамках стратегического проекта «Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use "Nanotechnologies" of the South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov in the framework of the strategic project "Hydrogen Energy Systems" of the Development Program of the SRSPU (NPI) in the implementation of the program of strategic academic leadership "Priority-2030".

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

- Jiao K., Xuan J., Du Q., Bao Z., Xie B., Wang B., Guiver M.D. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells. *Nature*. 2021. V. 595. N 7867. P. 361-369. DOI: 10.1038/s41586-021-03482-7.
- Nguyen H.L., Han J., Nguyen X.L., Yu S., Goo Y.M., Le D.D. Review of the durability of polymer electrolyte membrane fuel cell in long-term operation: main influencing parameters and testing protocols. *Energies*. 2021. V. 14. N 13. P. 40-48. DOI: 10.3390/en14134048.
- Wlodarczyk R. Carbon-based materials for bipolar plates for low-temperatures PEM fuel cells—A review. *Funct. Mater. Lett.* 2019. V. 12. N 02. P. 1930001-1930009. DOI: 10.1142/S1793604719300019.
- Kang K., Park S., Jo A., Lee K., Ju H. Development of ultralight and thin bipolar plates using epoxy-carbon fiber prepregs and graphite composites. *Int. J. Hydrogen En.* 2017. V. 42. N 3. P. 1691-1697. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.027.
- Radzuan N.A.M., Zakaria M.Y., Sulong A.B., Sahari J. The effect of milled carbon fibre filler on electrical conductivity in highly conductive polymer composites. *Compos. Pt. B: Eng.* 2017. V. 110. P. 153-160. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.021.
- Zhu J. Carbon black-reinforced 3D and 4D printable conductive polymer composites. In: 3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials. Elsevier. 2020. P. 367-385. DOI: 10.1016/B978-0-12-816805-9.00012-0.
- Prasanna D., Selvaraj V. Cyclophosphazene based conductive polymer-carbon nanotube composite as novel supporting material for methanol fuel cell applications. *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 472. P. 116-125. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.03.032.
- Flandin L., Chang A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E. Effect of strain on the properties of an ethylene–octene elastomer with conductive carbon fillers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 76. N 6. P. 894-905. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000509)76:6<3894::AID-APP16>3.0.CO;2-K.
- Taherian R. Retraction notice to: A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection. *J. Power Sources.* 2014. N 265 (1). P. 370-390. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229239.
- Mukherjee A., Dumont M.J., Raghavan V. Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass Bioenergy*. 2015. V. 72. P. 143-183. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.11.007.
- 11. Кашпарова В. П., Чернышева Д. В., Клушин В. А., Андреева В. Е., Кравченко О. А., Смирнова Н. В. Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемой биомассы растений. *Усп. химии.* 2021. Т. 90. № 6. С. 750. DOI: 10.1070/RCR5018.
- Rout P.K., Nannaware A.D., Prakash O., Kalra A., Rajasekharan R. Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock. *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 142. P. 318-346. DOI: 10.1016/j.ces.2015.12.002.
- Кашпарова В.П., Шубина Е.Н., Жукова И.Ю., Ильчибаева И.Б., Смирнова Н.В., Каган Е.Ш. Промотирующее действие пиридиновых оснований на непрямое электрохимическое окисление спиртов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 33-39. DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.5923.

REFERENCES

- Jiao K., Xuan J., Du Q., Bao Z., Xie B., Wang B., Guiver M.D. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells. *Nature*. 2021. V. 595. N 7867. P. 361-369. DOI: 10.1038/s41586-021-03482-7.
- Nguyen H.L., Han J., Nguyen X.L., Yu S., Goo Y.M., Le D.D. Review of the durability of polymer electrolyte membrane fuel cell in long-term operation: main influencing parameters and testing protocols. *Energies*. 2021. V. 14. N 13. P. 40-48. DOI: 10.3390/en14134048.
- Wlodarczyk R. Carbon-based materials for bipolar plates for low-temperatures PEM fuel cells—A review. *Funct. Mater. Lett.* 2019. V. 12. N 02. P. 1930001-1930009. DOI: 10.1142/S1793604719300019.
- Kang K., Park S., Jo A., Lee K., Ju H. Development of ultralight and thin bipolar plates using epoxy-carbon fiber prepregs and graphite composites. *Int. J. Hydrogen En.* 2017. V. 42. N 3. P. 1691-1697. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.027.
- Radzuan N.A.M., Zakaria M.Y., Sulong A.B., Sahari J. The effect of milled carbon fibre filler on electrical conductivity in highly conductive polymer composites. *Compos. Pt. B: Eng.* 2017. V. 110. P. 153-160. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.021.
- Zhu J. Carbon black-reinforced 3D and 4D printable conductive polymer composites. In: 3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials. Elsevier. 2020. P. 367-385. DOI: 10.1016/B978-0-12-816805-9.00012-0.
- Prasanna D., Selvaraj V. Cyclophosphazene based conductive polymer-carbon nanotube composite as novel supporting material for methanol fuel cell applications. *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 472. P. 116-125. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.03.032.
- Flandin L., Chang A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E. Effect of strain on the properties of an ethylene–octene elastomer with conductive carbon fillers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 76. N 6. P. 894-905. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000509)76:6<3894::AID-APP16>3.0.CO;2-K.
- Taherian R. Retraction notice to: A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection. *J. Power Sources.* 2014. N 265 (1). P. 370-390. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229239.
- Mukherjee A., Dumont M.J., Raghavan V. Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass Bioenergy*. 2015. V. 72. P. 143-183. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.11.007.
- Kashparova V.P., Chernysheva D.V., Klushin V.A., Andreeva V.E., Kravchenko O.A., Smirnova N.V. Furan monomers and polymers from renewable plant biomass. Usp. Khim. 2021. V. 90. N 6. P. 750 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR5018.
- Rout P.K., Nannaware A.D., Prakash O., Kalra A., Rajasekharan R. Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock. *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 142. P. 318-346. DOI: 10.1016/j.ces.2015.12.002.
- Kashparova V.P., Shubina E.N., Zhukova I.Yu., Ilchibaeva I.B., Smirnova N.V., Kagan E.Sh. Promoting effect of pyridine bases on indirect electrochemical oxidation of alcohols. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62. N 9. P. 33-39. DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.5923.

- Клушин В.А., Галкин К.И., Кашпарова В.П., Криводаева Е.А., Кравченко О.А., Смирнова Н.В., Чернышев В.М., Анаников В.П. Технологические основы переработки фруктозы в соединение-платформу-5-гидроксиметилфурфурол высокой чистоты. *Журн. орг. химии.* 2016. Т. 52. № 6. С. 783-787. DOI: 10.1134/S1070428016060014.
- Yao K., Adams D., Hao A., Zheng J.P., Liang Z., Nguyen N. Highly conductive and strong graphite-phenolic resin composite for bipolar plate applications. *Energy Fuels*. 2017. V 31. N 12. P. 14320-14331. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02678.
- Kashparova V.P., Klushin V.A., Leontyeva D.V., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Selective synthesis of 2, 5-diformylfuran by sustainable 4-acetamido-TEMPO/halogen-mediated electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural. *Chem. Asian J.* 2016. V. 11. N 18. P 2578-2585. DOI: 10.1002/asia.201600801.
- Lee S.B., Cho K.H., Lee W.G., Jang H. Improved corrosion resistance and interfacial contact resistance of 316L stainless-steel for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates by chromizing surface treatment. *J. Power Sources*. 2009. V. 187. N 2. P. 318-323. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.064.
- Kuan Y.D., Ciou C.W., Shen M.Y., Wang C.K., Fitriani R.Z., Lee C.Y. Bipolar plate design and fabrication using graphite reinforced composite laminate for proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen En.* 2021. V 46. N 31 P. 16801-16814. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.030.
- Yin Q., Li A.J., Wang W.Q., Xia L.G., Wang Y.M. Study on the electrical and mechanical properties of phenol formaldehyde resin/graphite composite for bipolar plate. J. Power Sources. 2007. V. 165. N 2. P. 717-721. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.019.
- Faddeev N., Klushin V., Tokarev D., Smirnova N.V. Bio-Based Conductive Polymer Composite Materials for Fuel Cells Bipolar Plates. *Key Eng. Mater.* 2020. V. 869. P. 591-596. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.869.591.
- Ardanuy M., Rodríguez-Perez M.A., Algaba I. Electrical conductivity and mechanical properties of vapor-grown carbon nanofibers/trifunctional epoxy composites prepared by direct mixing. *Compos. Pt. B: Eng.* 2011. V. 42. N 4. P. 675-681. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.02.006.

- Klushin V.A., Galkin K.I., Kashparova V.P., Krivodaeva E.A., Kravchenko O.A., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Technological aspects of fructose conversion to high-purity 5-hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical. *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. N 6. P. 767-771. DOI: 10.1134/S1070428016060014.
- Yao K., Adams D., Hao A., Zheng J.P., Liang Z., Nguyen N. Highly conductive and strong graphite-phenolic resin composite for bipolar plate applications. *Energy Fuels*. 2017. V 31. N 12. P. 14320-14331. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02678.
- Kashparova V.P., Klushin V.A., Leontyeva D.V., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Selective synthesis of 2, 5-diformylfuran by sustainable 4-acetamido-TEMPO/halogen-mediated electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural. *Chem. Asian J.* 2016. V. 11. N 18. P 2578-2585. DOI: 10.1002/asia.201600801.
- Lee S.B., Cho K.H., Lee W.G., Jang H. Improved corrosion resistance and interfacial contact resistance of 316L stainless-steel for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates by chromizing surface treatment. *J. Power Sources*. 2009. V. 187. N 2. P. 318-323. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.064.
- Kuan Y.D., Ciou C.W., Shen M.Y., Wang C.K., Fitriani R.Z., Lee C.Y. Bipolar plate design and fabrication using graphite reinforced composite laminate for proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen En.* 2021. V 46. N 31 P. 16801-16814. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.030.
- Yin Q., Li A.J., Wang W.Q., Xia L.G., Wang Y.M. Study on the electrical and mechanical properties of phenol formaldehyde resin/graphite composite for bipolar plate. *J. Power Sources*. 2007. V. 165. N 2. P. 717-721. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.019.
- Faddeev N., Klushin V., Tokarev D., Smirnova N.V. Bio-Based Conductive Polymer Composite Materials for Fuel Cells Bipolar Plates. *Key Eng. Mater.* 2020. V. 869. P. 591-596. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.869.591.
- Ardanuy M., Rodríguez-Perez M.A., Algaba I. Electrical conductivity and mechanical properties of vapor-grown carbon nanofibers/trifunctional epoxy composites prepared by direct mixing. *Compos. Pt. B: Eng.* 2011. V. 42. N 4. P. 675-681. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.02.006.

Поступила в редакцию 17.11.2022 Принята к опубликованию 12.12.2022

Received 17.11.2022 Accepted 12.12.2022